

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-157401

(43) 公開日 平成8年(1996)6月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C	27/00	9155-4H		
	27/04	9155-4H		
	31/22	9155-4H		

審査請求 未請求 請求項の数6 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-331144

(22) 出願日 平成6年(1994)12月7日

(71) 出願人 000167646

広栄化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目6番17号

(72) 発明者 土肥 憲治

千葉県袖ヶ浦市北袖25番 広栄化学工業株式会社内

(72) 発明者 五十嵐 真一

千葉県袖ヶ浦市北袖25番 広栄化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 トリメチロールプロパン及びジトリメチロールプロパンの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物の存在下でブチルアルデヒドをホルムアルデヒドと反応させてトリメチロールプロパン及びジトリメチロールプロパンを製造する際に、反応溶媒として、ジトリメチロールプロパンの分配係数が1以上である水不溶性もしくは難溶性有機溶媒と、水とを用いてトリメチロールプロパン及びジトリメチロールプロパンを製造する。

【効果】 トリトリメチロールプロパンの生成を抑制してトリメチロールプロパン及びジトリメチロールプロパンを製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物の存在下でブチルアルデヒドをホルムアルデヒドと反応させてトリメチロールプロパン及びジトリメチロールプロパンを製造する際に、反応溶媒として、ジトリメチロールプロパンの分配係数が1以上である水不溶性もしくは難溶性有機溶媒と、水とを用いることを特徴とするトリメチロールプロパン及びジトリメチロールプロパンの製造方法。

【請求項2】 当該有機溶媒が、1より大きい値の、次式で表わされる選択性を有するものである請求項1記載の方法。

選択性＝ジトリメチロールプロパンの分配係数／トリメチロールプロパンの分配係数

【請求項3】 当該有機溶媒が炭素数6以上で、常温に於いて液状のアルコールである請求項2記載の方法。

【請求項4】 当該有機溶媒と水との重量比が1以上である請求項1、2又は3記載の方法。

【請求項5】 あらかじめ仕込んだトリメチロールプロパンを存在させることを特徴とする請求項1、2、3又は4記載の方法。

【請求項6】 アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物、ブチルアルデヒド及びホルムアルデヒドの3者を併行して反応溶媒に添加しながら反応させることを特徴とする請求項1、2、3、4又は5記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、トリトリメチロールプロパン（以下、T-TMPという）の生成を抑制した、トリメチロールプロパン（以下、TMPという）及びジトリメチロールプロパン（以下、D-TMPという）の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】水溶媒中、アルカリ金属水酸化物又はアルカリ土類金属水酸化物（以下、これらを総称して塩基性物質という）の存在下でブチルアルデヒド（以下、BLという）をホルムアルデヒド（以下、Fという）と反応させて、TMP及びD-TMPを製造する方法は、公知である。この反応ではTMP及びD-TMPと共にT-TMPが生成する。T-TMPはTMP及びD-TMPに比べて需要が少ない。さらにD-TMPとT-TMPとの分離が容易ではない。したがって、T-TMP生成を抑制したTMP及びD-TMPを製造する方法が望まれている。しかしながら、塩基性物質の存在下でBLをFと反応させてTMP及びD-TMPを製造する方法において、T-TMP生成の抑制を目的とするものは、いまだ提案されていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、T-

TMP生成を抑制することのできる、塩基性物質の存在下でBLをFと反応させてTMP及びD-TMPを製造する方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意種々の検討を行ったところ、塩基性物質の存在下でBL及びFを反応させるに当たり、反応溶媒を水と特定の有機溶媒とを使用して反応させると、T-TMP生成を抑制してTMP及びD-TMPが製造できることを見出し、本発明を完成した。

【0005】即ち、本発明は、塩基性物質の存在下でBLをFと反応させてTMP及びD-TMPを製造する際に、反応溶媒として、D-TMPの分配係数が1以上である水不溶性もしくは難溶性有機溶媒（以下、有機溶媒（a）という）と、水とを用いることを特徴とするTMP及びD-TMPの製造方法に関するものである。

【0006】本発明者らは、D-TMPが主として塩基性物質の存在下でのTMPとBL及びFとの反応によって生成し、そしてT-TMPが主として塩基性物質の存在下でのD-TMPとBL及びFとの反応によって生成すると考えられる点に着目して、本発明を完成したものである。本発明方法においては、水層中で生成したD-TMPが有機溶媒（a）に抽出されて水層中のD-TMP量が低下するため、水層中におけるT-TMPの生成反応が減少し、かつ有機溶媒（a）層には塩基性物質が実質的に存在しないため、T-TMPの生成反応が実質的に起こらないので、T-TMPの生成が抑制されるのである。

【0007】本発明のD-TMPの分配係数は次式で表されるものであって、参考例に記載された方法により求まる。

【0008】D-TMPの分配係数＝有機溶媒（a）層中のD-TMP濃度／水層中のD-TMP濃度

（式中、濃度は次式で表されるものである。

濃度＝溶質（D-TMP又はTMP）の重量／（溶媒（有機溶媒（a）又は水）の重量＋溶質（D-TMP又はTMP）の重量）

【0009】本発明の有機溶媒（a）としては、D-TMPの分配係数が1以上好ましくは1.2以上であり、かつ水不溶性もしくは難溶性である有機溶媒であれば特に限定されない。D-TMPの分配係数が1未満であると、水層中のD-TMP量が低下しないためT-TMPの生成抑制が困難となる。

【0010】本発明の有機溶媒（a）の中でも上記特性以外に、以下に示す（1）～（4）のような特性を保有するものが好ましい。

【0011】（1）水層中で生成するTMPについての有機溶媒（a）による抽出量を抑制して、TMPに対するD-TMPの生成比率を向上させる点から、次の式で表わせる選択性が1より大きい値であること。

【0012】選択性＝D-TMPの分配係数/TMPの分配係数

【0013】TMPの分配係数は、次式で表されるものであって、参考例に記載された方法により求まる。

【0014】TMPの分配係数＝有機溶媒(a)層中のTMP濃度/水層中のTMP濃度

(式中、濃度は前記に同じ)

【0015】(2) 取り扱い条件下で塩基性物質、BL、F、TMP及びD-TMPと反応したり分解したりせず、不活性であること。(3) 取り扱いが容易であること。並びに(4) 容易に入手できること。

【0016】この様な条件を満足し得る有機溶媒(a)としては、炭素数6以上好ましくは8以上で、常温に於いて液状であるアルコール、即ち、2-エチルブタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、1-オクタノール、2-オクタノール、2-エチルヘキサノール、1-ノナノール、1-デカノール、2-デカノール、1-ドデカノールなどのアルキルアルコール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールなどのアルキル基を有することのあるアルキルシクロアルキルアルコール、ベンジルアルコールなどのアラルキルアルコール等がある。なお、この他にも上記条件を満足する有機溶媒(a)であれば、これに限られるものではない。

【0017】有機溶媒(a)と水(ただし、F及び塩基性物質を水溶液で使用した場合、それらの水は含めない)との使用割合は、水に対して有機溶媒(a)が重量比で1以上、好ましくは1～10である。TMP及びD-TMPの生成反応は水層中で起こることから、重量比が大きくなり過ぎると相対的に水の量が少なくなり容積効率が悪くなり、TMP及びD-TMP生産性が落ちるので好ましくない。重量比が1より小さいと水層中のD-TMP量が多くなり、T-TMPが生成し易くなるため、好ましくない。

【0018】有機溶媒(a)と水(ただし、F及び塩基性物質を水溶液で使用した場合、それらの水は含めない)との合計使用量は、BL100重量部に対して200～3000重量部好ましくは400～1000重量部である。その合計使用量が3000重量部より大きくてもかまわないが、大きくなると、容積効率が悪くなる。またその合計使用量が200重量部より小さいと、常温もしくは反応温度でD-TMPまたはT-TMPが析出し易くなる。

【0019】また、塩基性物質において、アルカリ金属水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属水酸化物としては水酸化カルシウムなどが挙げられる。塩基性物質は、通常、BL1モルに対して1当量以上好ましくは1.01～1.10当量使用される。

【0020】Fは、通常BL1モルに対して3モル以上

好ましくは3.01～3.50モル使用される。

【0021】本発明の方法に於いては、塩基性物質、BL、F及び反応溶媒の反応系への供給方法については特に限定するものではないが、D-TMPの収率を高めるには、塩基性物質、BL及びFの3者を併行して、あらかじめ仕込まれた有機溶媒(a)と水を含む反応系に徐々に添加して、常時反応系の原料相互の量的関係を理論量以上(すなわち、BL1モルに対してFを3モル以上、塩基性物質を1当量以上)にしながら反応させるのが好ましい。

【0022】かかる塩基性物質、BL及びFの3者の併行添加の方法において、BL同士の分子間反応を抑制するため、該併行添加の際の反応系に、使用する塩基性物質及びFの一部をあらかじめ仕込んでおくのが好ましい。あらかじめ仕込むFの量は通常、Fと共にあらかじめ仕込んだ水の1～20重量%であり、その水の量はBL100重量部に対して60～800重量部である。あらかじめ仕込む塩基性物質は全使用量の1～10重量%である。

【0023】D-TMPの収率をさらに高めるには、上述した塩基性物質、BL及びFの3者の併行添加の方法において、反応系にあらかじめTMP又はTMP反応液を仕込んで反応を行う。TMPの仕込量は多ければ多い程D-TMPが生成し易くなるが、TMPの仕込量は通常BL1モルに対して0.1～1モルである。

【0024】本発明の方法における反応温度は、BL同士の分子間反応を抑制するため、0～100℃、好ましくは20～60℃である。反応温度が60℃を越えると、当該分子間反応の抑制が不十分となり収率の低下を招く傾向にある。

【0025】このようにして得られた反応終了液を後処理した後、TMPについては蒸留操作を、またD-TMPについては晶析操作をすれば、容易に精製TMP及び精製D-TMPを得ることができる。

【0026】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示し、更に詳細に本発明を説明するが、本発明はそれらの実施例に限定されるものではない。

【0027】実施例及び比較例における、D-TMPに対するT-TMPの生成比率及び反応収率は以下の通りである。

【0028】D-TMPに対するT-TMPの生成比率は、反応により生成したD-TMP量に対するT-TMP量のモル%である。

【0029】反応収率：反応液中のTMP量(オイル層及び水層の総量)をガスクロマトグラフ(以下GCとする)分析で求め、更にシリル化によるGC分析で求めた生成比D-TMP/TMP及び生成比T-TMP/D-TMPから、D-TMP量及びT-TMP量を求めた。このようにして求めたTMP量、D-TMP量及びT-

10

20

30

40

50

5

TMP量とBL量からTMP、D-TMP及びT-TMPの反応収率(BL基準)を算出した。なお、この時のTMP量には仕込みTMPは含まない。

#### 【0030】実施例1

5Lのガラス製反応フラスコに水1207.6g、2-エチルヘキサノール(以下2EHOLという)1207.6g(重量比2EHOL/水=1)、36.9%F水溶液32.8g(対仕込み水F濃度1%)及びTMP134.2g(1モル、初期TMP濃度TMP/TMP+仕込み水=10%、モル比TMP/BL=1/2)を仕込み、昇温して40℃にした後、49.1%水酸化ナトリウム水溶液8.7g(総水酸化ナトリウム水溶液量の5%)を15分間で滴下した。このようにして得られた混合物に、攪拌下、反応温度40℃に保持しながら、36.9%F水溶液475.0g、49.1%水酸化ナトリウム水溶液165.6g及びBL144.4g(2モル)(総反応モル比F/BL/NaOH=3.12/1/1.07)を同時に併行して6時間等速滴下した。この時、BLは液中滴下を行った。

【0031】反応終了後分液し、オイル層及び水層を得た。オイル層のTMP量については、オイル層をそのままGC分析して求めた。オイル層のD-TMP量及びT-TMP量については、オイル層を濃縮して得られる残渣のシリル化を行ってGC分析して求めた。また水層のTMP量については、水層中の残存Fの消去処理をし、次いでギ酸中和した後、GC分析して求めた。水層のD-TMP量及びT-TMP量については、ギ酸中和後の\*

6

\*水層を濃縮して得られる残渣のシリル化を行いGC分析して求めた。その結果、D-TMPに対するT-TMPの生成比率は3.4モル%であった。また、D-TMP反応収率は23.4%であった。

#### 【0032】比較例1

2EHOLを使用しない以外は実施例1と同様にして操作を行った。結果を表1に示した。

#### 【0033】実施例2

反応温度を60℃にした以外は実施例1と同様にして操作を行った。結果を表1に示した。

#### 【0034】比較例2

反応温度を60℃にし、2EHOLを使用しない以外は実施例1と同様にして操作を行った。結果を表1に示した。

#### 【0035】実施例3

仕込み水1207.6gを603.8gにかえて初期TMP濃度を18%に及び重量比2EHOL/水を2にした以外は実施例1と同様にして操作を行った。結果を表1に示した。

#### 【0036】実施例4

仕込み水1207.6gを313.1gにかえて初期TMP濃度を30%にし、及び2EHOLを626.2g(重量比2EHOL/水=2)とした以外は、実施例1と同様にして操作を行った。結果を表1に示した。

#### 【0037】

#### 【表1】

実施例 又は 比較例		反 応 条 件			D-TMP に対するT- TMPの 生成比率 モル%	反 応 収 率 %		
		初 期 TMP 濃度 %	2EHOL / 水 重量比	反 応 温 度 ℃		TMP	D-TMP	T-TMP
実 施 例	1	10	1	40	3.4	66.8	23.4	0.8
	2	10	1	60	5.2	62.6	26.8	1.4
	3	18	2	40	4.0	61.0	32.1	1.3
	4	30	2	40	9.2	51.6	39.3	3.6
比 較 例	1	10	0	40	16.9	65.5	23.7	4.0
	2	10	0	60	17.0	57.9	30.6	5.2

#### 【0038】実施例5

TMPを使用しなかった以外は、実施例1と同様にして操作を行った。結果を表2に示した。

#### 【0039】比較例3

2EHOLを使用しない以外は実施例5と同様にして操作を行った。結果を表2に示した。

#### ※【0040】実施例6

TMPを使用しなかった以外は、実施例3と同様にして操作を行った。結果を表2に示した。

#### 【0041】

#### 【表2】

※

7

実施例又は比較例	反 応 条 件		D-TMPに対するT-TMPの生成比率 モル%	反 応 収 率 %		
	2EHOL /水 重量比	反応 温度 ℃		TMP	D-TMP	T-TMP
実施例 5 6	1 2	40 40	3.1 2.2	82.5 84.1	9.7 9.1	0.3 0.2
比較例 3	0	40	16.0	80.3	10.0	1.6

8

## 【0042】参考例

攪拌装置、還流冷却器及び温度計を設置した300mlのガラス製反応フラスコにTMP（広栄化学工業（株）製、純度99.9%）20.0g、D-TMP（広栄化学工業（株）製、純度98.7%）20.0g、水50.0g及び2EHOL50.0gを仕込み、激しく攪拌しながらフラスコ内液温40℃で1時間攪拌した。次いで攪拌を止め40℃で30分静置し、オイル層74.8gと水層63.9gとに分液した。その後、オイル層については濃縮乾固して残渣19.1gを得た。得られた残渣をシリル化して、GCで分析したところ、オイル層残渣の組成はTMP32.8%及びD-TMP65.4%であった。これにより、オイル層中のTMP量及びD-TMP量は、それぞれ6.26g及び12.5gであった。

\*【0043】更に、水層についても同様に濃縮乾固して残渣20.7gを得た。得られた残渣をシリル化して、GCで分析したところ、水層残渣の組成はTMP70.8%及びD-TMP28.9%であった。これにより、水層中のTMP量及びD-TMP量は、それぞれ14.7g及び5.98gであった。

【0044】従って、TMP及びD-TMPの分配係数は各々0.364及び1.786であった。また選択性は4.91であった。以下、同様にして2EHOLの代わりに、1-ノナノール、2-デカノール、1-ドデカノール及びシクロヘキサンを用いて実験したところ、表3に示す結果が得られた。

【0045】

【表3】

有 機 溶 媒	TMPの 分配係数	D-TMPの 分配係数	選択性
2-エチルヘキサノール	0.364	1.786	4.91
1-ノナノール	0.432	1.876	4.34
2-デカノール	0.286	1.230	4.31
1-ドデカノール	0.290	1.024	3.53
シクロヘキサン	0.021	0.020	0.94

## 【0046】

【発明の効果】本発明によれば、T-TMPの生成を抑制してTMP及びD-TMPが得られる。このことにより、D-TMP精製工程が煩雑にならずD-TMP品質※

※にも良い影響を与える。また、塩基性物質、BL及びFの3者併行添加の方法による場合、TMPに対してより高い生成比率でD-TMPを製造することができる。